

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—58392

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 11/16

識別記号

庁内整理番号
7178—4K

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ アルミニウムの化成法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭53—131258

⑯ 発 明 者 近藤滋

⑰ 出 願 昭53(1978)10月24日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 望月秀晃

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

⑳ 発 明 者 田村徹

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムの化成法

2. 特許請求の範囲

(1) 電解エッチングで表面積を増大させてなるアルミニウム箔を、錫もしくはその化合物の少なくともいずれか一方を含む酸性水溶液中に浸漬してから、化成することを特徴とするアルミニウムの化成法。

(2) 電解エッチングで表面積を増大させてなるアルミニウム箔を、錫、酸化第二錫または塩化第二錫の少なくともいずれか一つを含む酸性水溶液中に浸漬することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のアルミニウムの化成法。

(3) 酸性水溶液がpH 0.1～0.0であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載のアルミニウムの化成法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウム箔の化成法にかかり、アルミニウム電解コンデンサの陽極箔に使用して漏

洩電流の少ないアルミニウム箔を製造するのに適した方法を提供しようとするものである。

電解コンデンサの陽極箔は、アルミニウム上にバリアー型の緻密な酸化皮膜を形成させたものであって、この皮膜は、膜厚が印加電圧1Vあたり1.4Åとさきわめて薄いにもかかわらず、高い電気絶縁性を有している。酸化皮膜の電気絶縁性は直接測定できるわけではないが、電解液中で一定の電圧を印加したときに流れる電流値(これを漏洩電流という)によって間接的に知ることができる。漏洩電流値に代表される皮膜の電気絶縁性は、化成電解液の種類、液のpHや電導度、温度、電流密度などによって異なってくるものであるが、その因子のうちでもっとも大きな影響を与えるのは、アルミニウム自体の純度である。ところで、現在のところ、アルミニウムの純度を高くするための方方法としては、電解精錬法しかない。この方法によれば2回電解精錬された箔の純度は、1回だけ電解精錬されたものに比べて2桁ほど高くなる。しかしながら、この方法は、エネルギー多消費型

であり箔の価格も非常に高くなってしまふ。それにもかかわらずコンデンサ陽極箔として高純度箔が多く用いられているのは、電子機器の品質、信頼性に対する要求が厳しくなるに従って、個々の部品としてのコンデンサに対しても、その高性能化が必要となっているからである。

本発明の方法は、錫もしくは錫化合物を含む酸性水溶液でアルミニウム箔を処理することによって、化成アルミニウム箔の高性能化と価格低減という矛盾する二つの要求を同時に満足させることができるものである。

アルミニウム電解コンデンサの陽極箔の製造方法として、これまで一般に次のような方法が実施されている。すなわち、まず、塩酸や塩化ナトリウムなどの水溶液中でアルミニウム箔を電解エッチングして、その表面積を増大させる。次に、このアルミニウム箔を硝酸や有機酸あるいはそれらの塩を電解質とする水溶液中で一定時間化成する。そして、化成時間の短縮および化成皮膜の耐圧性向上を目的として、電圧印加を中断してアルミニ

ウム箔を空气中で、300～500℃の範囲内の温度で数分加熱する。通常は、上述の化成処理と熱処理を数回繰り返している。

本発明の化成法では、この第1回目の化成（これを前化成という）の終了後の箔を熱処理する前に、前述したような熱処理を行なうことが大きな特徴である。具体的には、錫もしくはその化合物またはそれらの混合物をpH0.1～6.0に調整した酸性水溶液に溶解もしくは分散した処理液中で、前記の前化成したアルミニウム箔を浸漬処理する。この処理条件は、温度、pH、浸漬時間、酸の種類、アルミニウムの浸漬量などによって一律に定めることはできないけれども、一般にpHが低い程、また温度が高い程浸漬時間を短縮することができる。ここで、処理液のpHが0.1よりかなり低い場合には、酸化皮膜の溶解が起こる危険性があるために、好ましくない。pHが6.0よりアルカリ性よりの場合、有効な処理をすることができない。この酸処理過程を終了した箔を十分に水洗した後、300～500℃の範囲内の温度で数

分間熱処理する。この熱処理を終了した箔は、以後再化成、熱処理を繰り返しても、本発明の目的とする皮膜の特性改善効果が薄れるということはない。このように、本発明の化成方法によって形成された酸化皮膜は、単位容量あたりの漏洩電流値の比較において、前述の2回精練したアルミニウム箔に匹敵する優れた特性を示した。しかも、処理法自体、きわめて簡便で低コストであるため、実用的にも優れた方法である。

以下に本発明の方法について実施例と参考例によって説明する。

〔参考例〕

市販の厚さ100μmの2回精練アルミニウム箔（純度99.99%以上）を10%食塩水溶液中で常法に従って電解エッチングした。こうしてエッチングした箔を硝酸アンモニウムの10%水溶液中に浸漬してこれを陽極となし、35℃の液温を保って100Vまで定電流化成したのち、100Vで10分間定電圧化成を続けた（これまでの過程を前化成という）。前化成した箔は、水洗後、

400℃の炉中で3分間熱処理したのち、同一の電解液中でさらに10分間、100Vの定電圧化成を繰返した。化成終了後の箔を水洗し、400℃の炉中で3分間熱処理を行なった。（これを後化成という。）化成の完了した箔について、10%硝酸水溶液中における100V印加して、1分経過後の漏洩電流値および120Hzでの静電容量を測定した。これらの結果を下表に示す。

〔比較例〕

市販の厚さ100μmの1次電解アルミニウム箔（純度99%以上）を参考例と同様の方法でエッチングし、化成した。この箔についての漏洩電流値および静電容量を同じく下表に示す。

〔実施例1〕

市販の厚さ100μmの1次電解アルミニウム箔を参考例の方法に従ってエッチングから前化成まで行なった。次に、濃度1%の塩酸水溶液中に金銀錫を1%溶解してこれを中間処理液となし、40±2℃の温度に保った。この中間処理液中に、前化成した箔を3分間浸漬処理した。処理後の箔

十分に水洗した後、400℃の炉中で3分間熱処理をした(これを中間処理という)。最後に、100Vで10分間の定電圧加成、熱処理と続く後化成を行なった。化成完了後の箔の漏洩電流値と静電容量を下表に示す。

〔実施例2〕

実施例1における中間処理に代えて、濃度5%の磷酸水溶液に塩化第2錫を2%溶解した液を中間処理液とし、前化成後の箔を60℃の中間処理液に3分間浸漬して、中間処理をした。それから箔を十分に水洗し、400℃で3分間熱処理した。この他のエッチング、前化成、後化成といった処理については実施例1と同じ方法を用いた。化成完了後の箔の漏洩電流値および静電容量値を下表に示す。

〔実施例3〕

実施例1における中間処理に代えて、濃度10%のしゅう酸水溶液に酸化第2錫を2%分散させた液を中間処理液とし、前化成後の箔を70℃の中間処理液中に5分間浸漬して、中間処理をした。

処理後の箔を十分に水洗し、400℃で3分間熱処理した。この他のエッチング、前化成、後化成といった処理については実施例1の方法に従って行なった。化成完了後の箔の漏洩電流値および静電容量を下表に示す。

試料	漏洩電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	静電容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	漏洩電流/ 静電容量 ($\mu\text{A}/\mu\text{F}$)
参考例	12	6.0	2.0
比較例	290	4.5	64
実施例1	15	5.0	3.0
実施例2	12	5.3	2.3
実施例3	18	5.2	3.5

上表に示したよう、同一のエッチング条件においては、二次精練箔の方が一次精練箔よりも若干エッチング倍率が高くなるが、本発明の化成法に従った実施例1～3の試料では、通常の化成法による比較例に比べて倍率の低下が抑えられている。しかも、各実施例の試料の漏洩電流値は比較例の試料のそれに比べて1/6分の1以下と非常に改善されており、二次精練箔を用いた参考例の試料と

比べても遜色ない特性を示している。この結果、本発明になる化成法を採用することにより、単位容量当りの漏洩電流値を1/8分の1以下に改良できることが可能となった。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名